

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-324787

(43)Date of publication of application : 08.12.1998

(51)Int.Cl.

C08L 51/04  
C08F265/06  
C08L 33/08  
// C08F265/06  
C08F220:12 )  
(C08L 33/08  
C08L 9:00 )

(21)Application number : 09-148651

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 22.05.1997

(72)Inventor : HOSHIBA TAKAO  
HAINO HIDEAKI  
OTANI MITSUO

## (54) IMPACT RESISTANCE MODIFIER AND THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an impact modifier capable of improving the impact resistance of a thermoplastic polymer when the modifier is compounded with the thermoplastic polymer, hardly causing a gel colony and a granular structure based on the gel colony, and capable of providing a molding product excellent in appearance, transparency and other properties, and further to obtain a thermoplastic polymer composition containing the impact modifier.

SOLUTION: This impact modifier comprises (A) a multilayer structure polymer particles having the outermost layer comprising a (meth)acrylic ester-based polymer, including at least one layer of a rubbery polymer layer in the interior, and further having 0.05-0.5  $\mu$ m average diameter, and (B) a (meth)acrylic ester-based polymer particles having 0.05-0.2  $\mu$ m average particle diameter in a weight ratio of components A:B regulated so as to be (50:50) to (95:5). Further, the ratio (NA/NB) of the number (NA) of the particles of the component A of the multilayer structure polymer particles to the number (NB) of the particles of the component B of the (meth)acrylic ester-based polymer particles is within the range of 1-8.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-324787

(43) 公開日 平成10年(1998)12月8日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 51/04

C 0 8 L 51/04

C 0 8 F 265/06

C 0 8 F 265/06

C 0 8 L 33/08

C 0 8 L 33/08

// (C 0 8 F 265/06

220: 12)

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-148651

(22) 出願日

平成9年(1997)5月22日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 干場 孝男

新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株式会社クラレ内

(72) 発明者 拝野 英明

新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株式会社クラレ内

(72) 発明者 大谷 三夫

東京都中央区日本橋2丁目3番10号 株式会社クラレ内

(74) 代理人 弁理士 辻 良子

(54) 【発明の名称】 耐衝撃性改良材およびそれを含有する熱可塑性重合体組成物

(57) 【要約】

【課題】 熱可塑性重合体に配合したときに、その耐衝撃性を改善し、しかも熱可塑性重合体でゲルコロニー及びそれに基づくブツを発生せず、外観、透明性、その他の物性にも優れる成形品を得ることのできる耐衝撃性改良材、並びにそれを含有する熱可塑性重合体組成物を提供すること。

【解決手段】 (メタ) アクリル酸エステル系重合体からなる最外層を有し且つ内部に少なくとも1層のゴム質重合体層を有する平均粒径0.05~0.5  $\mu$ mの多層構造重合体粒子(A)、及び平均粒径0.05~0.2  $\mu$ mの(メタ) アクリル酸エステル系重合体粒子(B)を、(A):(B)=50:50~95:5の重量比で含む耐衝撃性改良材であって、且つ耐衝撃性改良材中における多層構造重合体粒子(A)の粒子数 $N_A$ (個)と(メタ) アクリル酸エステル系重合体粒子(B)の粒子数 $N_B$ (個)の比 $N_B/N_A$ が1~8の範囲にある本発明の耐衝撃性改良材、並びにそれを含有する本発明の熱可塑性重合体組成物により上記の課題が解決される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) (メタ)アクリル酸エステル系重合体からなる最外層を有し且つ内部に少なくとも1層のゴム質重合体層を有する平均粒径 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の多層構造重合体粒子(A)、および平均粒径 $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)を、(A):(B)=50:50~95:5の重量比で含む耐衝撃性改良材であって；且つ、(ii)耐衝撃性改良材における多層構造重合体粒子(A)の粒子数を $N_A$ (個)および(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)の粒子数を $N_B$ (個)としたときに、 $N_B/N_A=1 \sim 8$ の条件を満足する；ことを特徴とする耐衝撃性改良材。

【請求項2】 (メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)を構成する(メタ)アクリル酸エステル系重合体の極限粘度(クロロホルム中、 $20^\circ\text{C}$ で測定)を $\eta_B$ ( $\text{g/dl}$ )とし、耐衝撃性改良材における多層構造重合体粒子(A)の重量分率を $x_A$ および(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)の重量分率を $x_B$ としたときに、下記の数式①および②：

【数1】

$$x_A + x_B = 1 \quad \text{①}$$

$$0.05 \leq \eta_B / x_B \leq 2.5 \quad \text{②}$$

を満足することからなる、請求項1の耐衝撃性改良材。

【請求項3】 (メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)が、(メタ)アクリル酸エステル80~100重量%およびそれと共重合可能なビニル系単量体20~0重量%からなる(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子である請求項1または2の耐衝撃性改良材。

【請求項4】 多層構造重合体粒子(A)の内部のコム質重合体層が架橋したアクリルゴムおよび、またはジエン系ゴムから主としてなっている請求項1~3のいずれか1項の耐衝撃性改良材。

【請求項5】 多層構造重合体粒子(A)が、(メタ)アクリル酸エステル80~99.95重量%、それと共重合可能なビニル系単量体0~19.95重量%および多官能性単量体0.05~2重量%からなる単量体成分を用いる第1段階乳化重合工程；(メタ)アクリル酸エステル80~98重量%、芳香族ビニル化合物1~19重量%および多官能性単量体1~5重量%からなる単量体成分を用いる第2段階乳化重合工程；並びに(メタ)アクリル酸メチル80~100重量%および炭素数1~8のアクリル酸アルキルエステル0~20重量%からなる単量体成分を用いる第3段階乳化重合工程を順次行って得られたものである、請求項1~4のいずれか1項の耐衝撃性改良材。

【請求項6】 多層構造重合体粒子(A)および(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)をエマルジョン状態で混合した後に、凝固、脱水、および乾燥して得られる耐衝撃性改良材である請求項1~5のいずれか

1項の耐衝撃性改良材。

【請求項7】 熱可塑性重合体中に請求項1~6のいずれか1項の耐衝撃性改良材を配合してなることを特徴とする熱可塑性重合体組成物。

【請求項8】 熱可塑性重合体が、(メタ)アクリル酸エステル系重合体、塩化ビニル系重合体、塩化ビニリデン系重合体、ポリカーボネート系重合体、フッ化ビニリデン系重合体、スチレン系重合体、ポリエステル系重合体、ポリアミド系重合体、スチレン・アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン系重合体およびオレフィン系重合体のうちの少なくとも1種である、請求項7の熱可塑性重合体組成物。

【請求項9】 熱可塑性重合体が(メタ)アクリル酸エステル系重合体である請求項7または8の熱可塑性重合体組成物。

【請求項10】 耐衝撃性改良材と(メタ)アクリル酸エステル系重合体を、10:90~80:20の重量比で含有する請求項9の熱可塑性重合体組成物。

【請求項11】 (i) (メタ)アクリル酸エステル系重合体からなる最外層を有し且つ内部に少なくとも1層のゴム質重合体層を有する平均粒径 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の多層構造重合体粒子(A)、および平均粒径 $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)を、(A):(B)=50:50~95:5の重量比で含む重合体粒子混合物であって；且つ、(ii)重合体粒子混合物における多層構造重合体粒子(A)の粒子数を $N_A$ (個)および(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)の粒子数を $N_B$ (個)としたときに、 $N_B/N_A=1 \sim 8$ の条件を満足する；ことを特徴とする重合体粒子混合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐衝撃性改良材およびそれを含有する熱可塑性重合体組成物、並びに前記の耐衝撃性改良材として又は他の用途に有効に使用し得る重合体粒子混合物に関する。より詳細には、本発明は、耐衝撃性の向上のために熱可塑性重合体中に配合したときに、ゲルコロニーの発生が少なく、耐衝撃性のみならず、外観にも優れる成形品やその他の製品を得ることのできる耐衝撃性改良材、およびそれを含有する熱可塑性重合体組成物、並びにそれ自体でも耐衝撃性および柔軟性に優れる樹脂材料としても有効に使用できる重合体粒子混合物に関する。

【0002】

【従来の技術】(メタ)アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、フッ化ビニリデン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、スチレン・アクリロニトリル共重合体樹脂(AS樹脂)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体樹脂(ABS樹脂)などの熱可塑性樹脂は、耐候性および透明性に優れ、しかも溶

融成形が可能であることから、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形などの溶融成形を行って成形品を製造することが広く行われており、それにより得られる成形品は種々の用途に用いられている。しかしながら、前記した熱可塑性樹脂の成形品は耐衝撃性が十分ではなく、落下、衝突、振動などの応力を受けると、ひび割れ、欠けなどが発生し易い。

【0003】上記した熱可塑性樹脂の耐衝撃性を向上させるために、弾性材料を配合することが従来から色々行われており、そのような従来技術の一つとして、最外層が硬質樹脂からなり内層に弾性重合体層を有するいわゆる“コア・シェル型”の重合体粒子を樹脂中に配合することが知られている。しかし、コア・シェル型重合体粒子を熱可塑性樹脂中に配合した従来の熱可塑性重合体組成物では、それから得られる成形品にコア・シェル型重合体粒子同士が凝集した塊（ゲルコロニー）が多数生じ、そのゲルコロニーに基づくブツ（フィッシュアイ）が成形品に多数発生し、成形品の外観が不良になり、透明性が損なわれ、しかも力学的特性の低下などの問題が多々生じている。

【0004】コア・シェル型重合体粒子を熱可塑性重合体組成物中に配合したときに生ずる上記した問題を改良するために、コア・シェル型重合体粒子と共に、（メタ）アクリル酸エステル、スチレン、オレフィンおよび有機酸の不飽和エステルの1種以上を重合して得られるポリマーを分散剤とし、コア・シェル型重合体粒子：分散剤＝95：5～96：4の重量比で併用して耐衝撃性改良材組成物（衝撃変性剤組成物）をつくり、それをメタクリル樹脂やその他の硬質樹脂（硬質マトリックス樹脂）中に配合する方法が提案されている（特公平4-35503号公報）。しかしながら、この方法による場合にもゲルコロニーの発生防止効果が充分ではなく、硬質マトリックス中に多数のゲルコロニーが発生し、特に径が200 $\mu\text{m}$ を超えるような大きなゲルコロニーが硬質マトリックス樹脂中に多数発生し、そのため製品の的外観や透明性が損なわれて、商品価値が低下したものと見られる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熱可塑性重合体中に配合したときに、熱可塑性重合体中のゲルコロニーの発生数が少なく、特に200 $\mu\text{m}$ を超える大きなゲルコロニーの発生が殆どなく、耐衝撃性の改良と共に、外観、透明性、その他の物性に優れる成形品を得ることのできる、耐衝撃性改良材を提供することである。そして、本発明の目的は、耐衝撃性に優れ、しかもゲルコロニーの発生、特に径の大きなゲルコロニーの発生が少なく、耐衝撃性、外観、透明性、その他の物性に優れる成形品やその他の製品を得ることのできる、熱可塑性重合体組成物を提供することである。さらに、本発明の目的は、耐衝撃性および柔軟性に優れ、それ自

体で耐衝撃性や柔軟性に優れる成形品などの製品を得ることのできる重合体組成物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成すべく本発明者らは色々検討を重ねてきた。その結果、（メタ）アクリル酸エステル系重合体からなる最外層を有し且つ内部にゴム質重合体層を有する特定の粒径の多層構造重合体粒子に対して、特定の粒径を有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体粒子を特定の割合で配合して耐衝撃性改良材を調製し、しかもその際に該耐衝撃性改良材中における多層構造重合体粒子の粒子数と（メタ）アクリル酸エステル系重合体粒子の粒子数の比を特定の範囲になるようにして耐衝撃性改良材を調製すると、それを熱可塑性重合体中に配合した場合には、ゲルコロニーの発生数が少なく、特に外観上大きな障害となる径が200 $\mu\text{m}$ を超す大きなゲルコロニーの発生が極めて少なく、耐衝撃性と共に、外観、透明性およびその他の物性において極めて優れる成形品が得られることを見出した。さらに、本発明者らは、上記した耐衝撃性改良材を構成する重合体粒子混合物は、熱可塑性重合体用の耐衝撃性改良材としてだけではなく、それを単独で用いた場合にも、耐衝撃性および柔軟性に優れる成形品やその他の製品にできることを見出し、それらの知見に基づいて本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明は、（i）（メタ）アクリル酸エステル系重合体からなる最外層を有し且つ内部に少なくとも1層のゴム質重合体層を有する平均粒径0.05～0.5 $\mu\text{m}$ の多層構造重合体粒子（A）、および平均粒径0.05～0.2 $\mu\text{m}$ の（メタ）アクリル酸エステル系重合体粒子（B）を、（A）：（B）＝50：50～95：5の重量比で含む耐衝撃性改良材であって；且つ、（ii）耐衝撃性改良材中における多層構造重合体粒子（A）の粒子数を $N_A$ （個）および（メタ）アクリル酸エステル系重合体粒子（B）の粒子数を $N_B$ （個）としたときに、 $N_B/N_A=1\sim8$ の条件を満足することを特徴とする耐衝撃性改良材である。

【0008】そして、本発明は、熱可塑性重合体中に上記した耐衝撃性改良材を配合してなることを特徴とする熱可塑性重合体組成物である。

【0009】さらに、本発明は、（i）（メタ）アクリル酸エステル系重合体からなる最外層を有し且つ内部に少なくとも1層のゴム質重合体層を有する平均粒径0.05～0.5 $\mu\text{m}$ の多層構造重合体粒子（A）、および平均粒径0.05～0.2 $\mu\text{m}$ の（メタ）アクリル酸エステル系重合体粒子（B）を、（A）：（B）＝50：50～95：5の重量比で含む重合体粒子混合物であって；且つ、（ii）重合体粒子混合物中における多層構造重合体粒子（A）の粒子数を $N_A$ （個）および（メタ）アクリル酸エステル系重合体粒子（B）の粒子数を $N_B$ （個）としたときに、 $N_B/N_A=1\sim8$ の条件を満足す

る；ことを特徴とする重合体粒子混合物である。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。本発明の耐衝撃性改良材は、上記のように多層構造重合体粒子(A)および(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)からなっている。

【0011】本発明の耐衝撃性改良材に用いる多層構造重合体粒子(A)は、(メタ)アクリル酸エステル系重合体からなる最外層を有し且つその内部に少なくとも1層のゴム質重合体層を有する多層構造重合体粒子であればいずれでもよく、その層数や前記した以外の層構成などは特に制限されない。限定されるものではないが、本発明で用いる多層構造重合体粒子(A)としては、例えば、

(1) (メタ)アクリル酸エステル系重合体最外層・ゴム質重合体内層からなる2層構造粒子；

(2) (メタ)アクリル酸エステル系重合体最外層・ゴム質重合体中間層・(メタ)アクリル酸エステル系重合体中心層からなる3層構造粒子；

(3) (メタ)アクリル酸エステル系重合体最外層・ゴム質重合体中間層・別のゴム質重合体中心層からなる3層構造粒子；

(4) (メタ)アクリル酸エステル系重合体最外層、他の硬質重合体中間層、ゴム質重合体中心層からなる3層構造粒子；

(5) (メタ)アクリル酸エステル系重合体最外層、ゴム質重合体中間層、他の硬質重合体層からなる3層構造粒子；

(6) (メタ)アクリル酸エステル系重合体最外層、ゴム質重合体中間層・(メタ)アクリル酸エステル系重合体中間層・ゴム質重合体内層からなる4層構造粒子；などを挙げることができる。

【0012】多層構造重合体粒子(A)の最外層を形成する(メタ)アクリル酸エステル系重合体は、(メタ)アクリル酸エステル80～100重量%およびそれと共重合可能な他のビニル系単量体20～0重量%からなる

(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子であることが、ゲルコロニーの発生防止、耐衝撃性の改善効果などの点から好ましい。その場合の(メタ)アクリル酸エステル単位としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジエチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチルなどの(メタ)アクリル酸のアルキルエステル類；(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジルなどの(メタ)アクリル酸のアリールエステル類を挙げることができる。最外層は前記した(メタ)アクリル酸エステルの1種または2種以上からなる構造単位を有していることができる。

【0013】また、多層構造重合体粒子(A)の最外層を形成する(メタ)アクリル酸エステル系重合体の構成単位となり得る他のビニル系単量体の種類は特に制限されず、(メタ)アクリル酸エステルと共重合し得るビニル系単量体に由来する構造単位であればいずれもよく、例えば、スチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル系単量体；エチレン、プロピレンなどのオレフィン系単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル系単量体；アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸系単量体；酢酸ビニル；N-プロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-オ-クロロフェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体などを挙げることができる。最外層は前記した他のビニル系単量体の1種または2種以上からなる構造単位を有していることができる。

【0014】上記したうちでも、本発明の耐衝撃性改良材と熱可塑性重合体(被改質熱可塑性重合体)との相溶性、ゲルコロニーの発生防止効果などの点から、多層構造重合体粒子(A)の最外層が、炭素数1～8のメタクリル酸アルキルエステルの1種または2種以上からなる構造単位を80～100重量%の割合で有するメタクリル酸アルキル系重合体から形成されていることがより好ましい。特に、最外層が、メタクリル酸メチル単位を80～100重量%の割合で有し、メタクリル酸メチル以外のビニル系単量体単位を20～0重量%の割合で有するメタクリル酸メチル系重合体から形成されていることが更に好ましい。その場合に、メタクリル酸メチルと共に最外層用のメタクリル酸メチル系重合体を形成し得る他のビニル系単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジエチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジルなどの(メタ)アクリル酸エステル類；スチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル単量体；アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル系単量体；エチレン、プロピレンなどのオレフィン系単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル系単量体；アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸系単量体；酢酸ビニル；N-プロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-オ-クロロフェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体などを挙げることができる。最外層を構成するメタクリル酸メチル系重合体は、メタクリル酸メチル単位と共に前記した他のビ

ニル系単量体の1種または2種以上から構造単位を有していることができる。

【0015】また、多層構造重合体粒子(A)の内部に存在するゴム質重合体層を構成するゴム質重合体としては、ガラス転移点が25℃以下のゴム弾性を有する重合体であればいずれでもよく特に制限されない。該ゴム質重合体層は、例えば、アクリルゴム；ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエン-イソプレン共重合体、ポリクロロプレン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエン共重合体などの共役ジエン系ゴムまたはその水素添加物；エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体ゴム、ポリイソブチレンゴムなどのオレフィン系ゴム；シリコンゴム；フッ素ゴム；ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマーなど熱可塑性エラストマーなどの1種または2種以上から形成されていることができる。そのうちでも、多層構造重合体粒子(A)の内部に存在するゴム質重合体層は、アクリルゴム、共役ジエン系ゴムおよび共役ジエン系ゴムの水素添加物のうちの1種または2種以上からなっていることが好ましい。

【0016】ゴム質重合体層がアクリルゴムからなっている場合は、炭素数1~8の(メタ)アクリル酸アルキルエステルと、他のビニル系単量体(例えばクロロエチルビニルエーテル；メチルビニルケトン；ブタジエンなどの共役ジエン化合物；スチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル単量体；アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル系単量体；エチレン、プロピレンなどのオレフィン系単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル系単量体；アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸系単量体；酢酸ビニル；N-プロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-α-クロロフェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体など)の1種以上、および多官能性単量体(例えばエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、アリルメタクリレート、トリアリルメタクリレートなど)を共重合して得られるアクリルゴムが好ましく用いられる。

【0017】多層構造重合体粒子(A)に占める(メタ)アクリル酸エステル系重合体最外層と内部のゴム質重合体層の割合は特に制限されないが、一般に、多層構造重合体粒子(A)の重量に基づいて、(メタ)アクリル酸エステル系重合体最外層の占める割合が10~30重量%であり、ゴム質重合体層の占める割合が80~2

5重量%であることが、耐衝撃性の改良効果およびゲルコロニー発生防止効果などの点から好ましい。

【0018】また、多層構造重合体粒子(A)の平均粒径は0.05~0.5μmであり、0.1~0.3μmであることが好ましい。多層構造重合体粒子(A)の平均粒径が大きいく程、それを被改質熱可塑性重合体中に配合したときにゲルコロニーの発生が著しくなるが、本発明の耐衝撃性改良材では、多層構造重合体粒子(A)の平均粒径が0.2μm以上であって比較的大きな粒径を有する多層構造重合体粒子(A)を用いる場合にもゲルコロニーの発生が良好に抑制され、特に大きなゲルコロニーの発生が防止される。しかしながら、多層構造重合体粒子(A)の平均粒径が0.5μmを超えるような大きなサイズである場合は、ゲルコロニーの発生防止効果が低減するので、多層構造重合体粒子(A)として、平均粒径が上記した0.05~0.5μmのものを用いるのがよい。

【0019】多層構造重合体粒子(A)の製造方法は特に制限されず、(メタ)アクリル酸エステル系重合体からなる最外層を有し且つ内部に少なくとも1層のゴム質重合体層を有する平均粒径0.05~0.5μmの多層構造重合体粒子を製造し得る方法であれば、いずれの方法で製造したものであってもよい。そのうちでも、本発明で用いる多層構造重合体粒子(A)は、一般に、乳化重合に円滑に製造することができる。その場合に、多層構造重合体粒子(A)の内側に存在させるゴム質重合体やその他の重合体を形成させるための乳化重合をまず行ってそれらの重合体粒子を含有するエマルジョンをつくり、それにより得られるエマルジョン中の重合体粒子の最表面に、(メタ)アクリル酸エステル系重合体を形成するための単量体成分をグラフト重合させて、(メタ)アクリル酸エステル系重合体からなる最外層を有する多層構造重合体粒子(A)を製造する方法が好ましく採用される。

【0020】本発明では、多層構造重合体粒子(A)として、多層構造重合体粒子(A)として、(メタ)アクリル酸エステル80~99.95重量%、それと共重合可能なビニル系単量体0~19.95重量%および多官能性単量体0.05~2重量%からなる単量体成分を用いる第1段階乳化重合工程；(メタ)アクリル酸エステル80~98重量%、芳香族ビニル化合物1~19重量%および多官能性単量体1~5重量%からなる単量体成分を用いる第2段階乳化重合工程；並びにメタクリル酸メチル80~100重量%および炭素数1~8のアクリル酸アルキルエステル0~20重量%からなる単量体成分を用いる第3段階乳化重合工程を順次行って得られたものが好ましく用いられる。そのうちでも、本発明では、多層構造重合体粒子(A)として、メタクリル酸メチル80~99.95重量%、炭素数1~8のアクリル酸アルキルエステル0~19.95重量%および多官能

性単量体0.05～2重量%からなる単量体成分を用いる第1段階乳化重合工程；炭素数1～8のアクリル酸アルキルエステル80～98重量%、芳香族ビニル化合物1～19重量%および多官能性単量体1～5重量%からなる単量体成分を用いる第2段階乳化重合工程；並びにメタクリル酸メチル80～100重量%および炭素数1～8のアクリル酸アルキルエステル0～20重量%からなる単量体成分を用いる第3段階乳化重合工程を順次行なって得られる多層構造重合体粒子がより好ましく用いられる。前記した第1～3段階の乳化重合工程により得られる多層構造重合体粒子(A)を本発明の耐衝撃性改良材に用いる場合は、耐衝撃性の改善効果、ゲルコロニーの発生防止効果に一層優れる耐衝撃性改良材を得ることができる。

【0021】多層構造重合体粒子(A)を乳化重合によって製造する場合は、不飽和単量体を乳化重合する際に通常用いられている乳化剤を用いることができ、例えば、ステアリン酸ナトリウムなどのカルボン酸塩、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジラウリルスルホコハク酸ナトリウムなどのジアルキルスルホコハク酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩、ドデシル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸塩などのアニオン系乳化剤；ホリオキシエチレンアルキルエーテル、ホリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのノニオン系乳化剤；ホリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウムなどのホリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸塩、ホリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムなどのホリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ホリオキシエチレントリテシルエーテル酢酸ナトリウムなどのアルキルエーテルカルボン酸塩などのノニオン・アニオン系乳化剤を挙げることができる。ノニオン系乳化剤およびノニオン・アニオン系乳化剤におけるエチレンオキサイドの付加モル数は、多過ぎると発泡性が増加するので好ましくなく、エチレンオキサイドの付加モル数が30モル以下であることが好ましく、20モル以下であることがより好ましく、10モル以下であることが更に好ましい。前記した乳化剤は1種類のみを用いてもまたは2種類以上を用いてもよい。

【0022】また、多層構造重合体粒子(A)を乳化重合する際の重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩系開始剤、パーフルオロキレート、有機過酸化物、過硫酸塩、亜硫酸塩などのレドックス系開始剤のいずれもが使用できる。

【0023】そして、本発明の耐衝撃性改良材で用いる(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)としては、(メタ)アクリル酸エステル80～100重量%およびそれと共重合可能な他のビニル系単量体20～0重量%からなる(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子が好ましく用いられる。その際の、(メタ)アクリル酸

エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジエチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチルなどの(メタ)アクリル酸のアルキルエステル類；(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジルなどの(メタ)アクリル酸のアリールエステル類を挙げることができ、前記した(メタ)アクリル酸エステルは単独で用いてもまたは2種以上用いてもよい。

【0024】また、(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)を構成する上記した他のビニル系単量体は、(メタ)アクリル酸エステルと共重合し得るビニル系単量体であればいずれもよく、例えば、スチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル系単量体；アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル系単量体；エチレン、プロピレンなどのオレフィン系単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル系単量体；アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸系単量体；酢酸ビニル；N-フロヒルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-オクロロフェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体などを挙げることができ、最外層は前記した他のビニル系単量体の1種または2種以上からなる構造単位を有していることができる。

【0025】上記したうちでも、本発明の耐衝撃性改良材と熱可塑性重合体(被改質熱可塑性重合体)との相容性、ゲルコロニーの発生防止効果などの点から、(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)が、炭素数1～8のメタクリル酸アルキルエステルの1種または2種以上からなる構造単位を80～100重量%の割合で有するメタクリル酸アルキル系重合体から形成されていることがより好ましい。そのうちでも、(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)は、特にメタクリル酸メチル80～100重量%およびメタクリル酸メチル以外のビニル系単量体20～0重量%からなるメタクリル酸メチル系重合体から形成されていることが更に好ましい。その場合に、メタクリル酸メチルと共重合させ得る他のビニル系単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジエチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジルなどの(メタ)アクリル酸エステル類；スチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル系単量体；アクリロニトリルなどの不飽

和ニトリル系単量体：エチレン、プロピレンなどのオレフィン系単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル系単量体；アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸系単量体；酢酸ビニル；N-プロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-α-クロロフェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体などを挙げることで、(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子

(B)はメタクリル酸メチルと前記した単量体の1種または2種以上とから形成されていることができる。

【0026】また、(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)の平均粒径は0.05~0.2μmであることが必要であり、0.08~0.15μmであることが好ましい。(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子

(B)の平均粒径が0.05μm未満であると、エマルジョン粘度が高くなるため作業性に劣り、一方0.2μmを超えると、それを用いて得られる耐衝撃性改良材のゲルコロニーの発生抑制効果が低くなる。

【0027】(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)の製造方法は特に制限されず、平均粒径が0.05~0.2μmの(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子を製造し得る方法であれば、いずれの方法で製造したものであってもよいが、一般には、乳化重合を行うことにより前記した平均粒径を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子を円滑に製造することができる。

(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)を乳化重合によって製造する場合は、多層構造重合体粒子

(A)を乳化重合する場合に用い得るとして上記で記載したのと同様の乳化剤および重合開始剤を用いて重合を行うことができる。

【0028】本発明の耐衝撃性改良材は、上記した多層構造重合体粒子(A)と(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)を、(A):(B)=50:50~95:5の重量比で含有していることが必要であり、55:45~90:10の重量比で含有していることが好

$$N_A \text{ または } N_B \text{ (個/g)} = X_i \div \{ (4 \cdot 3) \cdot \pi r^3 \cdot \rho \} \\ = 3 X_i / (4 \cdot \pi r^3 \cdot \rho)$$

【式中、 $X_i$ ＝耐衝撃性改良材1g中における多層構造重合体粒子(A)または(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)の重量分率、 $\pi$ ＝円周率、 $r$ ＝多層構造重合体粒子(A)または(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)の半径、 $\rho$ ＝多層構造重合体粒子

(A)または(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)の平均密度(g・cm<sup>3</sup>)を示す。】

【0031】さらに、本発明の耐衝撃性改良材においては、(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)を構成する(メタ)アクリル酸エステル系重合体の極限粘度(g・dl)<sup>-1</sup>(クロロホルム中、20℃で測定)を $\eta_B$ とし、耐衝撃性改良材における多層構造重合体粒子

(A)の重量分率を $x_A$ およびメタクリル酸メチル系重

ましい。多層構造重合体粒子(A)と(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)の合計重量に基づいて、多層構造重合体粒子(A)の割合が50重量%未満であると[(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)の割合が50重量%を超えると]、耐衝撃性改良効果が低くなって耐衝撃性改良材として機能しなくなり、一方多層構造重合体粒子(A)の割合が95重量%を超えると[(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)の割合が5重量%未満であると]、被改質熱可塑性重合体に添加したときに耐衝撃性改良材に起因するゲルコロニー、特に径が200μmを超えるような大きなゲルコロニーの発生数が多くなり、製品の外観、透明性、その他の物性が低下する。

【0029】さらに、本発明の耐衝撃性改良材は、耐衝撃性改良材中における多層構造重合体粒子(A)の粒子数を $N_A$ (個)および(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)の粒子数を $N_B$ (個)としたときに、 $N_B/N_A=1\sim 8$ の条件を満足することが必要であり、 $N_B/N_A=1.5\sim 5$ であることが好ましい。 $N_B/N_A$ が1未満であると、耐衝撃性改良材を被改質熱可塑性重合体中に配合したときに、多層構造重合体粒子(A)同士の凝集が発生し易くなり、その結果としてゲルコロニー、特に径が200μmを超える大きなゲルコロニーの発生数が多くなる。一方、 $N_B/N_A$ が8を超える場合は、耐衝撃性改良材中における多層構造重合体粒子

(A)の含有量が相対的に低くなり、そのような耐衝撃性改良材を被改質熱可塑性重合体に配合しても、耐衝撃性の向上効果が充分に発揮されなくなる。なお、所定量(例えば1g)の耐衝撃性改良材中における多層構造重合体粒子(A)の粒子数を $N_A$ (個)および(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)の粒子数を $N_B$ (個)は、次の式から求めることができる。

【0030】

【数2】

重合体粒子(B)の重量分率を $x_B$ としたときに、下記の式①および②：

【0032】

【数3】

$$x_A + x_B = 1 \quad \text{①}$$

$$0.05 \leq \eta_B / x_B \leq 2.5 \quad \text{②}$$

を満足するものであることが、耐衝撃性改良材を被改質熱可塑性重合体中に配合した際のゲルコロニーの発生防止、耐衝撃性の点からより好ましく、 $0.5 \leq \eta_B / x_B \leq 2.0$ を満足することが更に好ましい。

【0033】上記の式①および式②を満足するような極限粘度 $\eta_B$ を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)を得るには、例えば、(メタ)アクリル酸



エステル系重合体粒子(B)の製造時にメルカプタンなどの従来既知の連鎖移動剤を用いて重合を行えばよい。

【0034】本発明の耐衝撃性改良材を得るに当たっての多層構造重合体粒子(A)と(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)の混合方法は特に制限されず、多層構造重合体粒子(A)が凝集せずに(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)中に均一に混合分散していて、且つ耐衝撃性改良材中における多層構造重合体粒子(A)の粒子数 $N_A$ (個)と(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)の粒子数 $N_B$ (個)との間に、上記した $N_B/N_A=1\sim 8$ の関係が良好に保たれ得るような混合方法であればいずれの方法を採用してもよい。そのうちでも、本発明の耐衝撃性改良材は、多層構造重合体粒子(A)および(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)をエマルジョン状態で混合した後、凝固、脱水、および乾燥する方法が好ましく採用される。その場合に、エマルジョンの凝固法としては塩析凝固法または凍結凝固法が不純物の水洗除去が容易に行える点で好ましい。また、乾燥方法としては、乾燥後の耐衝撃性改良材に凝集が生じず、さらさらとしていて被改質熱可塑性重合体中に混合分散させ易い耐衝撃性改良材が得られる点で噴霧乾燥法が好ましく採用される。また、凝固工程の前に目開き $50\mu m$ 以下の濾材を用いてエマルジョン中に混入した異物を除去しておくことが好ましい。

【0035】本発明の耐衝撃性改良材は、多層構造重合体粒子(A)と(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)が均一に混合した粉末形態にして、また場合によっては前記の混合粉末からペレットをつくり、ペレットの形態にして用いてもよい。

【0036】そして、上記した本発明の耐衝撃性を各種の熱可塑性重合体(被改質熱可塑性重合体)中に配合することによって、ゲルコロニーの発生、特に径が $200\mu m$ を超える大きなゲルコロニーの発生を効果的に防止しながら、耐衝撃性、外観、透明性、その他の物性に優れる成形品を提供し得る熱可塑性重合体組成物を得ることができる。その場合に、本発明の耐衝撃性改良材を配合する被改質熱可塑性重合体としては、耐衝撃性の改善が必要な熱可塑性重合体であればいずれでもよく、特に制限されない。被改質熱可塑性重合体の代表例としては、メタクリル酸メチル系樹脂やその他の(メタ)アクリル酸エステル系重合体；塩化ビニル系重合体；塩化ビニリデン系重合体；ポリカーボネート系重合体；フッ化ビニリデン系重合体；スチレン系重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、その他のポリエステル系重合体；ポリアミド系重合体；スチレン・アクリロニトリル共重合体(AS樹脂)；アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン系重合体(ABS樹脂)；ポリエチレンやポリプロピレンなどのオレフィン系重合体を挙げることができる。そして、これらの熱可

塑性重合体中に本発明の耐衝撃性改良材を配合して成形品やその他の製品を製造した場合には、耐衝撃性に優れ、しかもゲルコロニー、特に径が $200\mu m$ を超える大きなゲルコロニーの発生が極めて少なくなくなり、外観、透明性およびその他の物性に優れる成形品や各種製品を得ることができる。

【0037】特に、本発明の耐衝撃性改良材は、(メタ)アクリル酸エステル系重合体、そのうちでもメタクリル酸メチル系重合体との親和性が高い。そのため、本発明の耐衝撃性改良材を(メタ)アクリル酸エステル系重合体、特にメタクリル酸メチル系重合体中に配合したときには、該重合体中に極めて均一に混合分散して、耐衝撃性、耐候性、機械的強度などに優れ、しかもゲルコロニー、特に径が $200\mu m$ を超える大きなゲルコロニーの発生の極めて少なく、外観および透明性に極めて優れる熱可塑性重合体組成物および成形品を得ることができ、したがって本発明は上記の耐衝撃性改良材を配合してなる(メタ)アクリル酸エステル系重合体組成物を好ましい態様として包含する。

【0038】本発明の耐衝撃性改良材を、メタクリル酸メチル系重合体中に配合する場合は、メタクリル酸メチル系重合体として、メタクリル酸メチル単位 $80\sim 100$ 重量%および他の共重合可能なビニル系単量体単位 $0\sim 20$ 重量%からなる重合体が好ましく用いられる。その場合の他の共重合可能なビニル系単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 $\gamma$ -エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸イソボニル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジルなどの(メタ)アクリル酸エステル類；酢酸ビニル；スチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル系単量体；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸類；エチレン、プロピレンなどのオレフィン系単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル系単量体；N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-オクチルマレイミドなどのマレイミド系単量体などを挙げることで、メタクリル酸メチル系はメタクリル酸メチルと前記した単量体の1種または2種以上とから形成されていることができる。

【0039】耐衝撃性改良材を配合する被改質熱可塑性重合体としてメタクリル酸メチル系重合体を用いる場合は、その重量平均分子量が $50,000$ 以上 $200,000$ 未満のものが好ましく用いられる。メタクリル酸メ

チル系重合体の重量平均分子量が50,000未満であると、耐衝撃性改良材をブレンドして得られる重合体組成物および成形品の粘り強さが低くなることもあり、一方200,000以上であると耐衝撃性改良材をブレンドした熱可塑性重合体組成物の流動性が低下し、成形を行いにくくなる場合がある。

【0040】本発明の耐衝撃性改良材の被改質熱可塑性重合体中の配合量は特に制限されず、被改質熱可塑性重合体の種類、製造を目的とする成形品や製品の形状や用途などに応じて調節し得るが、一般には、被改質熱可塑性重合体100重量部に対して本発明の耐衝撃性改良材を10～400重量部の割合で配合することが好ましく、20～300重量部の割合で配合することがより好ましい。

【0041】本発明の耐衝撃性改良材を被改質熱可塑性重合体に配合して耐衝撃性改良材および被改質熱可塑性重合体を含む熱可塑性重合体組成物を製造するに当たっては、耐衝撃性改良材を被改質熱可塑性重合体中に均一に混合分散させ得る方法であればいずれの方法を採用してもよく特に制限されない。例えば、(1)乾燥粉末状またはペレット状の本発明の耐衝撃性改良材を被改質熱可塑性重合体の粉末、ビーズ、ペレットなどとミキサーを用いてドライブレンドし、それをそのまま熱可塑性重合体組成物として用いる方法；(2)乾燥粉末状またはペレット状の本発明の耐衝撃性改良材を被改質熱可塑性重合体の粉末、ビーズ、ペレットなどとミキサーを用いてドライブレンドした後、単軸押出機などからなるヘレタイザーを用いて溶融混練、押出、ペレット化してペレット状の熱可塑性重合体組成物を製造する方法；

(3)耐衝撃性改良材と被改質熱可塑性重合体をエマルジョン状態で混合した後、凝固、分離、乾燥して熱可塑性重合体組成物を製造する方法などを挙げることができる。

【0042】耐衝撃性改良材と被改質熱可塑性重合体とを含む本発明の熱可塑性重合体組成物は、溶融成形が可能であり、熱可塑性重合体や熱可塑性重合体組成物に対して一般に採用されている成形方法および成形装置を用いて成形を行うことができ、例えば、押出成形、射出成形、ブロー成形、プレス成形、カレンダー成形、注型などにより種々の成形品を製造することができる。また、それにより得られる成形品は、そのまま用いても、または曲げ加工、圧縮成形、真空成形、延伸などの二次成形や二次加工を行ってもよい。なお、本発明の耐衝撃改良材自体および熱可塑性重合体組成物の使用目的に応じて、また本発明の主旨を損なわない範囲において、公知の低分子系および、または高分子系の加工助剤を加えて成形加工性を調整することも可能である。例えば、高級アルコール、脂肪酸、これらのエステルなどの滑剤を5重量%未満の範囲で本発明の耐衝撃改良材や熱可塑性重合体組成物に添加することにより、離型性や滑性を調整

したり、またプロセスエイドとして主に塩化ビニル系樹脂のゲル化促進や溶融弾性付与に用いられているアクリル系高分子加工助剤を10重量%未満の範囲で本発明の耐衝撃改良材や熱可塑性重合体組成物に添加することにより、本発明の主旨を損なうことなく射出成形の際にゲート部に発生しやすい白化問題やブロー成形性を効果的に改善することができる。

【0043】本発明の耐衝撃性改良材を被改質熱可塑性重合体に配合して得られる本発明の熱可塑性重合体組成物を用いた場合には、耐衝撃性に優れ、ゲルコロニーの発生が少なく、外観およびその他の物性に優れる成形品やその他の製品が得られるので、例えば、シート、フィルム、表面被覆材、光学機器部品、電子機器部品、包装材料、管、日用雑貨品、事務用機器、車輛用部材などの広範な用途に有効に使用することができる。そして、特に被改質熱可塑性重合体として(メタ)アクリル酸エステル系重合体、特にメタクリル酸メチル系樹脂を用いてそれに本発明の耐衝撃性改良材を配合して得られる熱可塑性重合体組成物は、上記したように、耐衝撃性、耐候性、機械的強度などに優れ、しかもゲルコロニー、特に径が200 $\mu$ m以上の大きなゲルコロニーの発生の極めて少なく、外観および透明性に極めて優れているので、それらの特性を活かして、例えば、自動販売機前面板：カーポート屋根：ドアバイザー、ルーフ、ガーニッシュなどの車両用外装部材などに用いることができる。

【0044】また、本発明の耐衝撃性改良材、およびそれを被改質熱可塑性重合体に配合してなる本発明の熱可塑性重合体組成物は、必要に応じて、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、染料、顔料などを含有してもよい。

【0045】ところで、本発明の耐衝撃性改良材におけるのと同じ多層構造重合体粒子(A)および(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)を用いる場合であっても、多層構造重合体粒子(A)と(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)とを予め混合して本発明の耐衝撃性改良材を調製しておかず、多層構造重合体粒子(A)と(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)をそれぞれ個別に被改質熱可塑性重合体に直接配合して熱可塑性重合体組成物を製造する場合は、そのような熱可塑性重合体組成物が得られる成形品は耐衝撃性に優れたものとならず、しかもゲルコロニーの発生数が多く、外観や透明性の劣ったものとなる。その理由は明確ではないが、多層構造重合体粒子(A)を被改質熱可塑性重合体中に配合する際に、多層構造重合体粒子(A)が(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)で包囲されていないために、多層構造重合体粒子(A)同士の凝集が生じ、それが被改質熱可塑性重合体中にそのまま残留して、ゲルコロニーの発生数が増え、しかも多層構造重合体粒子(A)の耐衝撃性改良効果が十分に発揮され得なくなることによるものと推定される。

【0046】また、上記した本発明の耐衝撃性改良材と同じ組成および形態を有する重合体粒子混合物、すなわち、(メタ)アクリル酸エステル系重合体からなる最外層を有し且つ内部に少なくとも1層のゴム質重合体層を有する平均粒径 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の多層構造重合体粒子(A)と、平均粒径 $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)を、(A)：

(B) =  $50 : 50 \sim 95 : 5$ の重量比で含む重合体粒子混合物であって、且つ重合体粒子混合物中における多層構造重合体粒子(A)の粒子数 $N_A$ (個)と(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)の粒子数 $N_B$ (個)との比 $N_B/N_A$ が1～8である重合体粒子混合物は、それ自体で耐衝撃性に優れ、しかも柔軟性に優れるという特性を有しており、そのため、耐衝撃性改良材として使用する以外に、それ単独で、成形品やその他の製品(例えば、シーリング材、パッキング材、被覆材など)の製造に直接有効に使用することができる。したがって、本発明は、多層構造重合体粒子(A)および(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)からなるそのような重合体粒子混合物を、本発明の範囲に包含する。

【0047】

【実施例】以下に本発明について実施例および比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明はそれらにより何ら制限されるものではない。以下の実施例および比較例で用いた「部」および「%」はそれぞれ重量部および重量%を示す。また、実施例および比較例における各種物性の測定および評価は以下のようにして行った。

【0048】(1) 重合体の粒子径：光散乱光度計(大塚電子株式会社製「DSL-600」)を用いて測定した。

【0049】(2) 重合体の重量平均分子量：高速液体クロマトグラフィー(株式会社島津製作所製「高速液体クロマトグラフィーLC-9A」)に、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)用カラムとして株式会社島津製作所製「GPX-802」、「HSG-30」、「HSG-50」および昭和電工株式会社製「Shodex A-806」を直列につないだものを用い、そして検出器として示差屈折率検出器(株式会社島津製作所製「RID-9A」)を使用し、また試料溶液として、重合体 $0.12 \text{ g}$ をテトラヒドロフラン $20 \text{ ml}$ に溶解して得た溶液を $0.5 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過した溶液を用いて、測定時の流量を $1.5 \text{ ml}$ ／分の条件下に、重合体の重量平均分子量を測定した。

【0050】(3) 重合体の極限粘度：重合体をクロロホルムに溶解して、温度 $20^\circ\text{C}$ で自動粘度測定機(株式会社岩本製作所製「自動毛細管粘度計」)を用いて測定した。

【0051】(4) 成形品(試験片)のアイゾット衝撃

強度：ASTM D256に準じて、エッジワイス、ノッチ付の条件下に測定した。その際に、試験片として、下記の実施例および比較例で製造した押出板より試験片(サイズ： $63.5 \text{ mm} \times 12.7 \text{ mm} \times 3.2 \text{ mm}$ )を切り出し、それにノッチングカッター( $2.5 \text{ R}$ 切欠き)でノッチを付したものをを用いた。

【0052】(5) 成形品(試験片)におけるゲルコロニー数の測定：下記の実施例および比較例で製造した板状押出成形品より試験片(サイズ： $2.0 \text{ cm} \times 2.0 \text{ cm} \times 3.2 \text{ mm}$ )を切り出し、その試験片を $150^\circ\text{C}$ のオーブン中に吊り下げて20分間加熱処理し、その後常温に冷却して、試験片の一方の面全体( $4.00 \text{ cm}^2$ )におけるゲルコロニーの個数を、径が $200 \mu\text{m}$ を超えるゲルコロニーの個数および $200 \mu\text{m}$ 以下のゲルコロニーの個数に分けて顕微鏡観察により数えて、 $1.00 \text{ cm}^2$ 当たりの個数をそれぞれ求めた。

【0053】(6) 成形品(試験片)の外観の評価：上記の(5)でゲルコロニーの個数を測定した試験片を目視により観察し、径の大きなゲルコロニーに起因するブツが始り観察されず試験片全体が透明であり外観が良好である場合を○、径の大きなゲルコロニーに起因するブツが試験片中に観察され外観がかなり不良である場合を△、径の大きなゲルコロニーに起因するブツが試験片中に多数観察され、外観および透明性が極めて不良な場合を×として評価した。

【0054】〔製造例1〕〔多層構造重合体粒子(A-1)を含むエマルジョンの製造〕

(1) コンデンサー、温度計および攪拌機を備えたガラスライニングを施した反応槽( $100 \text{ リットル}$ )に、イオン交換水 $48 \text{ kg}$ を投入し、次いでステアリン酸ナトリウム $41.6 \text{ g}$ 、ラウリルサルコシン酸ナトリウム $12.8 \text{ g}$ および炭酸ナトリウム $1.6 \text{ g}$ を投入して溶解させた。次いで、メタクリル酸メチル $11.2 \text{ kg}$ およびメタクリル酸アリル $11.0 \text{ g}$ を投入し攪拌しながら $70^\circ\text{C}$ に昇温した後、2%過硫酸カリウム水溶液 $56.0 \text{ g}$ を添加して重合を開始させた。重合ピーク終了後30分間にわたって $70^\circ\text{C}$ に保持してエマルジョンを得た。

(2) 次いで、上記(1)で得られたエマルジョンに、2%過硫酸ナトリウム水溶液 $72.0 \text{ g}$ を更に添加した後、アクリル酸フチル $12.4 \text{ kg}$ 、スチレン $1.76 \text{ kg}$ およびメタクリル酸アリル $28.0 \text{ g}$ からなる単量体混合物を60分かけて滴下し、その後60分間攪拌を続けてグラフト重合を行った。

(3) 上記(2)で得られたグラフト重合後のエマルジョンに、2%過硫酸カリウム水溶液 $32.0 \text{ g}$ を添加し、さらにメタクリル酸メチル $6.2 \text{ kg}$ 、アクリル酸メチル $0.2 \text{ kg}$ およびn-オクチルメルカプタン $20.0 \text{ g}$ からなる単量体混合物を30分間かけて添加し、その後60分間攪拌を続けて重合を完結させた後、冷却して重合体エマルジョン〔以下「多層構造重合体粒子(A

「1)を含むエマルジョン」という]を得た。それにより得られたエマルジョンは平均粒径0.23  $\mu\text{m}$ の多層構造重合体粒子(A-1)(3段階重合体)を40%含有していた。

【0055】《製造例2》[多層構造重合体粒子(A-1)の粉末の製造]

製造例1の(3)で得られた多層構造重合体粒子(A-1)を含むエマルジョンを-20℃で2時間かけて凍結した。凍結したエマルジョンをその2倍量の80℃の温水に投入して溶解させてスラリー状にした後、80℃に20分間保持し、次いで脱水し、70℃で乾燥して、多層構造重合体粒子(A-1)の粉末を得た。

【0056】《製造例3》[多層構造重合体粒子(A-2)を含むエマルジョンの製造]

(1) 製造例1で用いたのと同様の反応槽に、イオン交換水48kgを投入し、次いでステアリン酸ナトリウム41.6g、ラウリルサルコシン酸ナトリウム12.8gおよび炭酸ナトリウム1.6gを投入して溶解させた。次いで、アクリル酸メチル9.8kg、スチレン1.4kgおよびメタクリル酸アリル21.7gを投入し攪拌しながら70℃に昇温した後、3%過硫酸カリウム水溶液11.2gを添加して重合を開始させた。重合ピーク終了後30分間にわたって70℃に保持して、エマルジョンを得た。

(2) 次いで、上記(1)で得られたエマルジョンに、2%過硫酸ナトリウム水溶液14.4gを更に添加した後、アクリル酸ブチル12.4kg、スチレン1.76kgおよびメタクリル酸アリル28.0gからなる単量体混合物を60分かけて滴下し、その後60分間攪拌を続けてグラフト重合を行った。

(3) 上記(2)で得られたグラフト重合後のエマルジョンに、2%過硫酸カリウム水溶液10.0gを添加し、さらにメタクリル酸メチル6.2kg、アクリル酸メチル0.2kgおよびn-オクチルメルカプタン20.0gからなる混合物を30分間かけて添加し、その後60分間攪拌を続けて重合を完結させた後、冷却して重合体エマルジョン[以下「多層構造重合体粒子(A-2)を含むエマルジョン」という]を得た。それにより得られたエマルジョンは平均粒径0.20  $\mu\text{m}$ の多層構造重合体粒子(A-2)(3段階重合体)を40%含有していた。

【0057】《製造例4》[(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B-1)を含むエマルジョンの製造]

製造例1で用いたのと同様の反応槽に、イオン交換水48kgを投入した後、界面活性剤(花王株式会社製「ベレックスS-S-II」)25.2gを投入して攪拌して溶解させた。70℃に昇温した後、2%過硫酸カリウム水溶液16.0gを添加し、次いでメタクリル酸メチル3.04kg、アクリル酸メチル0.16kgおよびn-オクチルメルカプタン13.8gからなる混合物を一括添加

して重合を開始させた。重合による発熱が終了した時点から30分間攪拌を続けた後、2%過硫酸カリウム水溶液16.0gを添加し、次いでメタクリル酸メチル2.74kg、アクリル酸メチル1.44kgおよびn-オクチルメルカプタン9.8gからなる混合物を2時間かけて連続的に滴下して重合を行った。滴下終了後、60分間放置した後冷却して平均粒径0.12  $\mu\text{m}$ の(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)を40%含有する重合体エマルジョン[以下「(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B-1)を含むエマルジョン」という]を得た。エマルジョン中の(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B-1)の極限粘度は0.52  $\text{g}^{-1}\text{dl}^{-1}$ であった。

【0058】《製造例5》[(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B-1)の粉末の製造]

製造例4で得られた(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B-1)を含むエマルジョンを-20℃で2時間かけて凍結した。凍結したエマルジョンをその2倍量の80℃の温水に投入して溶解させてスラリー状にした後、80℃に20分間保持し、次いで脱水し、70℃で乾燥して、(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B-1)の粉末を得た。

【0059】《製造例6》[(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B-2)を含むエマルジョンの製造]

製造例4において、n-オクチルメルカプタンの使用量を15.2gに変えた以外は製造例4と同様にして重合を行って、平均粒径0.12  $\mu\text{m}$ の(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子を40%含有する重合体エマルジョン[以下「(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B-2)を含むエマルジョン」という]を得た。エマルジョン中の(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B-2)の極限粘度は0.44  $\text{g}^{-1}\text{dl}^{-1}$ であった。

【0060】《製造例7》[(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B-3)を含むエマルジョンの製造]

製造例4において、n-オクチルメルカプタンの使用量を16.6gに変えた以外は製造例4と同様にして重合を行って、平均粒径0.12  $\mu\text{m}$ の(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子を40%含有する重合体エマルジョン[以下「(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B-3)を含むエマルジョン」という]を得た。エマルジョン中の(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B-3)の極限粘度は0.37  $\text{g}^{-1}\text{dl}^{-1}$ であった。

【0061】《実施例1》

(1) 製造例1で得られた多層構造重合体粒子(A-1)のエマルジョンおよび製造例4で得られた(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B-1)のエマルジョンを、多層構造重合体粒子(A-1)と(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B-1)の重量比が1:1になるようにして混合して混合エマルジョンにし、それを-20℃で2時間かけて凍結した。凍結した混合エマルジ

をその2倍量の80℃の温水に投入して溶解させてスラリー状にした後、80℃に20分間保持し、次いで脱水し、70℃で乾燥して、粉末状の耐衝撃性改良材を得た。上記した方法で求めたこの耐衝撃性改良材の $N_B$ 、 $N_A$ は6.92であり、 $\eta_B/\eta_A$ は1.04であった。

(2) 懸濁重合により得られたビーズ状のメタクリル酸メチル共重合体〔メタクリル酸メチル/アクリル酸メチル=85/15(重量比)、重量平均分子量150,000〕300部に対して、上記(1)で得られた耐衝撃性改良材を200部の割合でスーパーミキサーを用いて混合して、熱可塑性重合体組成物を調製した。

(3) 上記(2)で得られた熱可塑性重合体組成物をTダイを装着した単軸押出機(50φ)に供給し、シリンダー温度240℃、ダイ温度260℃、ポリッシングロール温度100℃の条件下に押出成形を行って、板状押出成形品(厚さ3mm)を製造した。この板状押出成形品から試験片を切り出して、アイゾット衝撃強度およびゲルコロニー数を上記した方法で測定するとともに、その外観を上記した方法で評価したところ、下記の表1に示すとおりであった。

#### 【0062】《実施例2》

(1) 製造例1で得られた多層構造重合体粒子(A-1)のエマルジョンおよび製造例6で得られた(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B-2)のエマルジョンを、多層構造重合体粒子(A-1)：(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B-2)の重量比が2：1になるようにして混合して混合エマルジョンをつくり、それを-20℃で2時間かけて凍結した。凍結した混合エマルジョンをその2倍量の80℃の温水に投入して溶解させてスラリー状にした後、80℃に20分間保持し、次いで脱水し、70℃で乾燥して、粉末状の耐衝撃性改良材を得た。上記した方法で求めたこの耐衝撃性改良材の $N_B$ 、 $N_A$ は3.46であり、 $\eta_B/\eta_A$ は1.31であった。

(2) 実施例1の(2)で用いたのと同じビーズ状のメタクリル酸メチル共重合体700部に対して、上記(1)で得られた耐衝撃性改良材を300部の割合でスーパーミキサーを用いて混合して、熱可塑性重合体組成物を調製した。

(3) 上記(2)で得られた熱可塑性重合体組成物を用いて、実施例1の(3)と同様にして板状押出成形品(厚さ3mm)を製造し、この板状押出成形品から試験片を切り出して、アイゾット衝撃強度およびゲルコロニー数を上記した方法で測定すると共に、その外観の評価を上記した方法で行ったところ、下記の表1に示すとおりであった。

#### 【0063】《実施例3》

(1) 製造例1で得られた多層構造重合体粒子(A-1)のエマルジョンおよび製造例7で得られた(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B-3)のエマルジョン

を、多層構造重合体粒子(A-1)：(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B-3)の重量比が4：1になるようにして混合して混合エマルジョンをつくり、それを-20℃で2時間かけて凍結した。凍結した混合エマルジョンをその2倍量の80℃の温水に投入して溶解させてスラリー状にした後、80℃に20分間保持し、次いで脱水し、70℃で乾燥して、粉末状の耐衝撃性改良材を得た。上記した方法で求めたこの耐衝撃性改良材の $N_B$ 、 $N_A$ は1.73であり、 $\eta_B/\eta_A$ は1.87であった。

(2) 実施例1の(2)で用いたのと同じビーズ状のメタクリル酸メチル共重合体300部に対して、上記(1)で得られた耐衝撃性改良材を100部の割合でスーパーミキサーを用いて混合して、熱可塑性重合体組成物を調製した。

(3) 上記(2)で得られた熱可塑性重合体組成物を用いて、実施例1の(3)と同様にして板状押出成形品(厚さ3mm)を製造し、この板状押出成形品から試験片を切り出して、アイゾット衝撃強度およびゲルコロニー数を上記した方法で測定すると共に、その外観を上記した方法で評価したところ、下記の表1に示すとおりであった。

#### 【0064】《実施例4》

(1) 実施例2の(1)で得られた耐衝撃性改良材100部を、実施例1の(2)で用いたのと同じビーズ状のメタクリル酸メチル共重合体500部に混合して、熱可塑性重合体組成物を調製した。

(2) 上記(1)で得られた熱可塑性重合体組成物を用いて、実施例1の(3)と同様にして板状押出成形品(厚さ3mm)を製造し、この板状押出成形品から試験片を切り出して、アイゾット衝撃強度およびゲルコロニー数を上記した方法で測定すると共に、その外観を上記した方法で評価したところ、下記の表1に示すとおりであった。

#### 【0065】《実施例5》

(1) 実施例2の(1)で得られた耐衝撃性改良材500部を、実施例1の(2)で用いたのと同じビーズ状のメタクリル酸メチル共重合体700部に混合して、熱可塑性重合体組成物を調製した。

(2) 上記(1)で得られた熱可塑性重合体組成物を用いて、実施例1の(3)と同様にして板状押出成形品(厚さ3mm)を製造し、この板状押出成形品から試験片を切り出して、アイゾット衝撃強度およびゲルコロニー数を上記した方法で測定すると共に、その外観の評価を上記した方法で行ったところ、下記の表1に示すとおりであった。

#### 【0066】《実施例6》

(1) 製造例3で得られた多層構造重合体粒子(A-2)のエマルジョンおよび製造例7で得られた(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B-3)のエマルジョン

を、多層構造重合体粒子(A-2) : (メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B-3)の重量比が4 : 1になるようにして混合して混合エマルジョンをつくり、それを-20℃で2時間かけて凍結した。凍結した混合エマルジョンをその2倍量の80℃の温水に投入して溶解させてスラリー状にした後、80℃に20分間保持し、次いで脱水し、70℃で乾燥して、粉末状の耐衝撃性改良材を得た。上記した方法で求めたこの耐衝撃性改良材の $N_B/N_A$ は1.14、および $K_B/K_A$ は1.87であった。

(2) 実施例1の(2)で用いたのと同じビーズ状のメタクリル酸メチル共重合体300部に対して、上記

(1)で得られた耐衝撃性改良材を100部の割合でスーパーミキサーを用いて混合して、熱可塑性重合体組成物を調製した。

(3) 上記(2)で得られた熱可塑性重合体組成物を用いて、実施例1の(3)と同様にして板状押出成形品(厚さ3mm)を製造し、この板状押出成形品から試験片を切り出して、アイゾット衝撃強度およびゲルコロニー数を上記した方法で測定すると共に、その外観を上記した方法で評価したところ、下記の表1に示すとおりであった。

#### 【0067】《実施例7》

(1) 実施例2の(1)で得られた耐衝撃性改良材300部、ビーズ状のメタクリル酸メチル共重合体〔メタクリル酸メチル/アクリル酸メチル=98/2(重量比)、重量平均分子量90,000〕700部、紫外線吸収剤(城北化学株式会社製「J E-77」)0.06部、および加工助剤(クレハ化学株式会社製「ハラロイドK125P」)10部をスーパーミキサーを用いて混合して、熱可塑性重合体組成物を調製した。

(2) 上記(1)で得られた熱可塑性重合体組成物を用いて、実施例1の(3)と同様にして板状押出成形品(厚さ3mm)を製造し、この板状押出成形品から試験片を切り出して、アイゾット衝撃強度およびゲルコロニー数を上記した方法で測定すると共にその外観の評価を上記した方法で行ったところ、下記の表1に示すとおりであった。

#### 【0068】《実施例8》

(1) 実施例2の(1)で得られた耐衝撃性改良材100部、実施例8で使用したのと同じビーズ状のメタクリル酸メチル共重合体500部、紫外線吸収剤(城北化学株式会社製「J E-77」)0.036部、および加工助剤(クレハ化学株式会社製「ハラロイドK125P」)6部をスーパーミキサーを用いて混合して、熱可塑性重合体組成物を調製した。

(2) 上記(1)で得られた熱可塑性重合体組成物を用いて、実施例1の(3)と同様にして板状押出成形品(厚さ3mm)を製造し、この板状押出成形品から試験片を切り出して、アイゾット衝撃強度およびゲルコロニー

数を上記した方法で測定し、併せて外観の評価を上記した方法で行ったところ、下記の表1に示すとおりであった。

【0069】《実施例9》実施例1の(1)で得られた多層構造重合体粒子(A-1)と(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B-1)との重合体粒子混合物(耐衝撃性改良材)を単独で用いて、実施例1の(3)と同様にして板状押出成形品(厚さ3mm)を製造し、この板状押出成形品から試験片を切り出して、アイゾット衝撃強度およびゲルコロニー数を上記した方法で測定すると共に、その外観を上記した方法で評価したところ、下記の表1に示すとおりであった。

【0070】《実施例10》実施例1の(1)で得られた多層構造重合体粒子(A-1)と(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B-1)との重合体粒子混合物(耐衝撃性改良材)1000部に、紫外線吸収剤(城北化学株式会社製「J E-77」)0.06部、および加工助剤(クレハ化学株式会社製「ハラロイドK125P」)10部をスーパーミキサーを用いて混合し、それにより得られた混合物を用いて、実施例1の(3)と同様にして板状押出成形品(厚さ3mm)を製造し、この板状押出成形品から試験片を切り出して、アイゾット衝撃強度およびゲルコロニー数を上記した方法で測定し、併せて外観の評価を上記した方法で行ったところ、下記の表1に示すとおりであった。

#### 【0071】《比較例1》

(1) 製造例2で得られた多層構造重合体粒子(A-1)の粉末100部および実施例1の(2)で用いたのと同じビーズ状のメタクリル酸メチル共重合体〔メタクリル酸メチル/アクリル酸メチル=85/15(重量比)、重量平均分子量150,000〕400部をスーパーミキサーを用いて混合して、熱可塑性重合体組成物を調製した。

(2) 上記(1)で得られた熱可塑性重合体組成物を用いて、実施例1の(3)と同様にして板状押出成形品(厚さ3mm)を製造し、この板状押出成形品から試験片を切り出して、アイゾット衝撃強度およびゲルコロニー数を上記した方法で測定すると共に、外観を上記した方法で評価したところ、下記の表1に示すとおりであった。

#### 【0072】《比較例2》

(1) 製造例1で得られた多層構造重合体粒子(A-1)のエマルジョンおよび製造例7で得られた(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B-3)のエマルジョンを、多層構造重合体粒子(A-1) : (メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B-3)の重量比が96 : 4になるようにして混合して混合エマルジョンをつくり、それを-20℃で2時間かけて凍結した。凍結した混合エマルジョンをその2倍量の80℃の温水に投入して溶解させてスラリー状にした後、80℃に20分間保持し、次

いで脱水し、70℃で乾燥して、粉末状の耐衝撃性改良材を得た。上記した方法で求めたこの耐衝撃性改良材の  $N_B/N_A$  は0.29であり、 $\eta_B/\eta_A$  は9.35であった。

(2) 実施例1の(2)で用いたのと同じビーズ状のメタクリル酸メチル共重合体500部に対して、上記

(1)で得られた耐衝撃性改良材を100部の割合でスーパーミキサーを用いて混合して、熱可塑性重合体組成物を調製した。

(3) 上記(2)で得られた熱可塑性重合体組成物を用いて、実施例1の(3)と同様にして板状押出成形品

(厚さ3mm)を製造し、この板状押出成形品から試験片を切り出して、アイゾット衝撃強度およびゲルコロニー数を上記した方法で測定すると共に、その外観の評価を上記した方法で行ったところ、下記の表1に示すとおりであった。

【0073】《比較例3》実施例8で用いたのと同じビーズ状のメタクリル酸メチル共重合体500部に、比較例2の(1)で得られた耐衝撃性改良材100重量部、紫外線吸収剤(城北化学株式会社製「J E-77」)

0.036部、および加工助剤(クレハ化学株式会社製「パラロイドK125P」)6部をスーパーミキサーを用いて混合し、それにより得られた混合物を用いて、実

施例1の(3)と同様にして板状押出成形品(厚さ3mm)を製造し、この板状押出成形品から試験片を切り出して、アイゾット衝撃強度およびゲルコロニー数を上記した方法で測定すると共に、その外観を評価したところ、下記の表1に示すとおりであった。

【0074】《比較例4》

(1) 実施例1の(2)で用いたのと同じビーズ状のメタクリル酸メチル共重合体300部に対して、製造例2で得られた多層構造重合体粒子(A-1)の粉末100部、および製造例5で得られた(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B-1)の粉末100部を別々に添加してスーパーミキサーを用いて混合して、熱可塑性重合体組成物を調製した。

(2) 上記(1)で得られた熱可塑性重合体組成物を用いて、実施例1の(3)と同様にして板状押出成形品(厚さ3mm)を製造し、この板状押出成形品から試験片を切り出して、アイゾット衝撃強度およびゲルコロニー数を上記した方法で測定すると共に、外観の評価を上記した方法で行ったところ、下記の表1に示すとおりであった。

【0075】

【表1】

	耐衝撃性改良材			重合体	成形品の物性			外観
	組 成 <sup>1)</sup> (A)/(B) (重量比)	N <sub>A</sub> /N <sub>B</sub>	$\eta_A/\eta_B$	組成物	アイゾット	ゲルコロニー数		
				組 成 <sup>2)</sup> (重量比)	衝撃強度 (kg・cm/cm)	200 $\mu$ m超え (個/100cm <sup>2</sup> )	200 $\mu$ m以下 (個/100cm <sup>2</sup> )	
実施例 1	(A-1)/(B-1) 1 / 1	6.92	1.04	200:300	4.3	2	465	○
実施例 2	(A-1)/(B-2) 2 / 1	3.46	1.31	300:700	4.3	4	397	○
実施例 3	(A-1)/(B-3) 4 / 1	1.73	1.87	100:300	4.4	3	435	○
実施例 4	(A-1)/(B-2) 2 / 1	3.46	1.31	100:500	3.5	4	365	○
実施例 5	(A-1)/(B-2) 2 / 1	3.46	1.31	500:700	5.2	3	398	○
実施例 6	(A-2)/(B-3) 4 / 1	1.14	1.87	100:300	4.5	3	496	○
実施例 7	(A-1)/(B-2) 2 / 1	3.46	1.31	300:700	4.4	5	386	○
実施例 8	(A-1)/(B-2) 2 / 1	3.46	1.31	100:500	3.6	3	356	○
実施例 9	(A-1)/(B-1) 1 / 1	6.92	1.04	改良材 のみ <sup>3)</sup>	7.5	7	485	○
実施例10	(A-1)/(B-1) 1 / 1	6.92	1.04	改良材 のみ <sup>3)</sup>	7.6	7	471	○
比較例 1	(A-1)のみ	—	—	100:400	3.7	450	6274	×
比較例 2	(A-1)/(B-3) 96 / 4	0.29	9.35	100:500	3.2	45	970	△
比較例 3	(A-1)/(B-3) 96 / 4	0.29	9.35	100:500	3.3	40	890	×
比較例 4 <sup>4)</sup>	(A-1)/(B-1) 1 / 1	—	—	200:300	2.9	107	1200	×

1) (A): 多層構造重合体粒子 (A)

(B): (メタ) アクリル酸エステル系重合体粒子 (B)

2) 熱可塑性重合体組成物の組成(耐衝撃性改良材: 被改質熱可塑性重合体)(重量比)

3) 被改質熱可塑性重合体を用いずに、耐衝撃性改良材を単独で用いて成形品を製造

4) 多層構造重合体粒子(A)と(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)を個別に被改質熱可塑性重合体中に成形時に配合

【0076】上記の表1の結果から、(メタ)アクリル酸エステル系重合体からなる最外層を有し且つ内部に少なくとも1層のゴム質重合体層を有する平均粒径0.05~0.5 $\mu$ mの多層構造重合体粒子(A)、および平均粒径0.05~0.2 $\mu$ mの(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)を、(A):(B)=50:50~95:5の重量比で含み、且つ多層構造重合体粒子(A)の粒子数 $N_A$ (個)と(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)の粒子数 $N_B$ (個)との比 $N_B/N_A$ が1~8の範囲にある本発明の耐衝撃性改良材を被改質熱可塑性重合体[(メタ)アクリル酸エステル系重合体]中に配合して得られた実施例1~8の熱可塑性重合体組成物では、それから得られる成形品の耐衝撃性が良

好であり、しかもゲルコロニーの数が少なく、特に径が200 $\mu$ mを超える大きなゲルコロニーの数が極めて少なく、外観および透明性に優れていることがわかる。

【0077】また、上記の表1の比較例1の結果から、多層構造重合体粒子(A)のみを被改質熱可塑性重合体[(メタ)アクリル酸エステル系重合体]に配合した熱可塑性重合体組成物の場合は、それから得られる成形品にゲルコロニーが極めて大量に発生し、特に径が200 $\mu$ mを超える大きなゲルコロニーの多数発生し、外観および透明性に極めて劣る成形品しか得られないことがわかる。さらに、上記の表1の比較例2および比較例3の結果から、多層構造重合体粒子(A)および(メタ)アクリル酸エステル系重合体粒子(B)からなる耐衝撃性



改良材であっても、その $N_B/N_A$ の値が1～8の範囲から外れる本発明以外の耐衝撃性改良材の場合は、それを被改質熱可塑性重合体〔（メタ）アクリル酸エステル系重合体〕中に配合してなる熱可塑性重合体組成物から得られる成形品にゲルコロニーが多く発生し、しかも径が $200\mu\text{m}$ を超える大きなゲルコロニーの個数も多く、外観に優れる成形品が得られないことがわかる。

【0078】また、上記の表1の比較例4の結果から、多層構造重合体粒子（A）および（メタ）アクリル酸エステル系重合体粒子（B）を被改質熱可塑性重合体に配合する場合であっても、多層構造重合体粒子（A）と（メタ）アクリル酸エステル系重合体粒子（B）から耐衝撃性改良材を予め調製しておかずに、多層構造重合体粒子（A）と（メタ）アクリル酸エステル系重合体粒子（B）を別々に被改質熱可塑性重合体に配合した場合には、耐衝撃性に劣り、しかもゲルコロニー個数の多い、外観の不良な成形品しか得られないことがわかる。

【0079】そして、上記の表1の実施例9および実施例10の結果から、（メタ）アクリル酸エステル系重合体からなる最外層を有し且つ内部に少なくとも1層のゴム質重合体層を有する平均粒径 $0.05\sim0.5\mu\text{m}$ の多層構造重合体粒子（A）、および平均粒径 $0.05\sim0.2\mu\text{m}$ の（メタ）アクリル酸エステル系重合体粒子（B）を、（A）：（B）＝50：50～95：5の重量比で含み、且つ多層構造重合体粒子（A）の粒子数 $N_A$ （個）と（メタ）アクリル酸エステル系重合体粒子（B）の粒子数 $N_B$ （個）との比 $N_B/N_A$ が1～8の範囲にある重合体粒子混合物は、熱可塑性重合体用の耐衝撃性改良材としてだけでなく、それ自体で成形品などを直接製造するための熱可塑性重合体組成物として有効に使用することができ、それから得られる成形品は耐衝撃性に極めて優れ、しかもゲルコロニーの発生が極めて少なく、外観および透明性に優れていることがわかる。

【0080】

【発明の効果】平均粒径 $0.05\sim0.5\mu\text{m}$ の多層構造重合体粒子（A）と平均粒径 $0.05\sim0.2\mu\text{m}$ の（メタ）アクリル酸エステル系重合体粒子（B）を（A）：（B）＝50：50～95：5の重量比で含み、且つ多層構造重合体粒子（A）の粒子数 $N_A$ （個）と（メタ）アクリル酸エステル系重合体粒子（B）の粒

子数 $N_B$ （個）との比 $N_B/N_A$ が1～8の範囲にある本発明の耐衝撃性改良材は、耐衝撃性改良材中に含まれる多層構造重合体粒子（A）同士の凝集や付着がなく、熱可塑性重合体中に均一に混合、分散することができ、そのため、本発明の耐衝撃性を熱可塑性重合体に配合して熱可塑性重合体組成物を調製し、それを用いて成形品やその他の製品を製造した場合には、耐衝撃性が改良され、しかもゲルコロニーの発生が少なく、特に径が $200\mu\text{m}$ を超えるような大きなゲルコロニーの発生が極めて少なく、外観、透明性、その他の物性に優れる成形品やその他の製品を円滑に得ることができる。

【0081】本発明の耐衝撃性改良材は、（メタ）アクリル酸エステル系重合体、塩化ビニル系重合体、塩化ビニリデン系重合体、ポリカーボネート系重合体、フッ化ビニリデン系重合体、スチレン系重合体、ポリエステル系重合体、ポリアミド系重合体、スチレン・アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン系重合体、オレフィン系重合体などの種々の熱可塑性重合体用の耐衝撃性改良材として有効に使用でき、それらの熱可塑性重合体に配合した場合には、耐衝撃性に優れ、しかもゲルコロニーに起因するブツの発生のない、外観、透明性本発明の耐衝撃性改良材は、特に（メタ）アクリル酸エステル系重合体用の耐衝撃性改良材として有効であり、（メタ）アクリル酸エステル系重合体に配合した場合には、耐衝撃性、外観、透明性、耐候性、力学的特性などに優れる重合体組成物および成形品を得ることができる。

【0082】平均粒径 $0.05\sim0.5\mu\text{m}$ の多層構造重合体粒子（A）と平均粒径 $0.05\sim0.2\mu\text{m}$ の（メタ）アクリル酸エステル系重合体粒子（B）を（A）：（B）＝50：50～95：5の重量比で含み、且つ多層構造重合体粒子（A）の粒子数 $N_A$ （個）と（メタ）アクリル酸エステル系重合体粒子（B）の粒子数 $N_B$ （個）との比 $N_B/N_A$ が1～8の範囲にある本発明の重合体粒子混合物は、それ自体で耐衝撃性、柔軟性などの特性に優れており、そのため該重合体粒子混合物をそのまま用いて成形品やその他の製品を製造した場合には、耐衝撃性、柔軟性に優れ、しかもゲルコロニーの発生に起因するブツの発生のない、外観および透明性に優れる成形品やその他の製品を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

(C 0 8 L 33/08

9:00)